UEBER

BROMDIPHENSÄUREN

UND

EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MAX ERLER

AUS SAYDA i. SACHSEN.

FREIBURG i. B.
DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.
1885.

UEBER

BROMDIPHENSÄUREN

UND

EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

MAX ERLER

AUS SAYDA i. SACHSEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

SEINEN THEUERN ELTERN

IN GRÖSSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0090

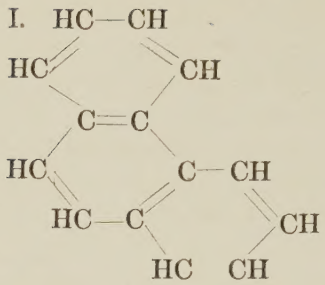
Fast gleichzeitig und unabhängig von einander entdeckten Fittig und Ostermayer[1]), Gräbe[2]) und Hayduck[3]) im Jahre 1872 in den hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlentheers einen neuen Kohlenwasserstoff, welcher bei näherer Untersuchung als ein Isomeres des Anthracens erkannt wurde und dem Fittig und Ostermayer den Namen „Phenanthren" beilegten.

Es gelang damals schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit auf Grund zahlreicher Untersuchungen für die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes eine Formel aufzustellen, welche, da sie einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, zur Zeit wohl auch zur allgemeinen Geltung gelangt sein dürfte.

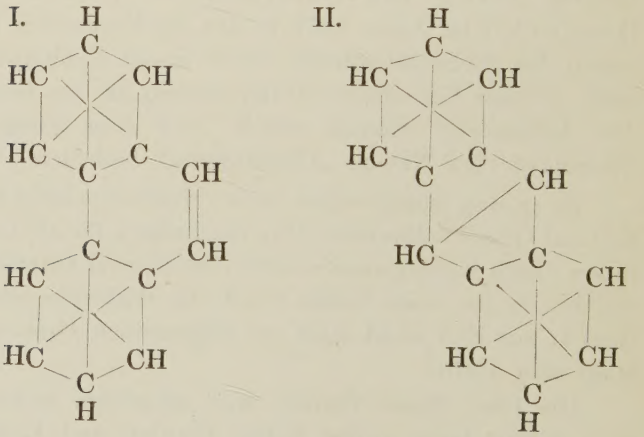
Die Idee dieser Formel war allerdings nicht neu, denn bereits lange vorher hatten Gräbe und Liebermann[4]) für die Constitution des Anthracens die folgenden beiden Formeln aufgestellt:

---

[1]) Ann. 166, 361.
[2]) Ann. 167, 131.
[3]) Ann. 167, 177.
[4]) Ann. Suppl. Bd. 7, 313.



Formeln, welche sich nach dem Diagonalschema von Claus richtiger und anschaulicher auf folgende Weise ausdrücken lassen:



Gräbe und Liebermann glaubten damals, aus ihren Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Formel I die Constitution des Anthracens am Besten zur Anschauung bringe. Zahlreiche spätere Untersuchungen haben aber mit Bestimmtheit ergeben, dass das Verhalten

des Anthracens der Formel II entspricht, und zur Zeit dürften wohl auch alle Zweifel darüber beseitigt und die Formel II als richtige Constitutionsformel für das Anthracen allgemein anerkannt sein.

Kurz nach ihrer Entdeckung stellten nun Fittig und Ostermayer die Vermuthung auf, dass der neue Kohlenwasserstoff, das Phenanthren, vielleicht nach der Formel I konstituirt sei.

Sie konnten für ihre Vermuthung allerdings keine experimentellen Nachweise erbringen, aber sie hatten bereits das von dem Anthracen abweichende Verhalten des Phenanthrens gegen Oxydationsmittel entdeckt. Bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch erhielten sie aus dem Phenanthren zuerst das dem Anthrachinon isomere Phenanthrenchinon, aus diesem aber bei weiterer Oxydation eine bis dahin noch unbekannte, zweibasische Säure, die Diphensäure, welche, wie bekannt, aus dem Anthrachinon bei gleicher Behandlung nicht erhalten werden kann.

Nach der Meinung von Fittig und Ostermayer war das Phenanthren als ein Diphenylderivat zu betrachten, in dem die zweiwerthige Gruppe C_2H_2 vorkommt, welche bei der Oxydation durch Aufnahme von Sauerstoff Anlass zur Bildung des Phenanthrenchinons und der Diphensäure giebt. Die Zusammensetzung des Phenanthrens und seiner Derivate veranschaulichten sie danach durch die folgenden einfachen Formeln:

Phenanthren C_6H_4CH | ‖ C_6H_4CH,

Phenanthrenchinon C_6H_4CO | | C_6H_4CO,

Diphensäure C_6H_4COOH | C_6H_4COOH.

Waren das Phenanthren und seine Derivate nun wirklich Diphenylverbindungen, so musste die Diphensäure, welche ja in diesem Falle als eine Diphenyldikarbonsäure anzusehen war, beim Glühen mit Kalk Diphenyl liefern. Fittig und Ostermayer erhielten aber beim Glühen mit Aetzkalk regelmässig an Stelle von Diphenyl einen anderen Körper und zwar das sogenannte „Diphenylenketon".

Erst später glückte es Gräbe[1]), aus dem Phenanthrenchinon, und kurze Zeit darauf auch Schultz und Anschütz[2]), aus der Diphensäure durch Glühen mit Natronkalk fast quantitativ Diphenyl abzuscheiden.

Die Frage, ob im Phenanthren die Gruppe C_2H_2 in der That mit beiden oder vielleicht nur mit einem der Benzolreste in Verbindung stehe, löste Gräbe[3]) im Sinne der ersteren Anschauung dadurch, dass es ihm gelang, beim Durchleiten von

$$\text{Stilben } \begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{matrix} \quad \text{und Dibenzyl } \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}$$

durch glühende Röhren Phenanthren zu erhalten.

Es blieb schliesslich nur noch die Frage nach der Stellung der C_2H_2-Gruppe in dem Diphenylmolekül übrig.

Schultz[4]) gelang es dieselbe auf sehr befriedigende Weise zu beantworten; er fand, dass die Diphensäure als eine Diorthodiphenylkarbonsäure anzusehen sei, weil die aus ihr entstehende Diamidodiphensäure identisch mit der aus Metanitrobenzoësäure erhaltenen Diamidodiphenylkarbonsäure ist, welche mit Kalk Diparaamidodiphenyl (Benzidin) liefert.

Durch alle diese Versuche war der experimentelle Beweis geliefert worden, dass die Vermuthung von Fittig

[1]) Berl. Ber. 6, 63.
[2]) Berl. Ber. 10, 324.
[3]) Ann. 167, 131.
[4]) Ann. 196, 10.

und Ostermayer richtig war und dass dem Phenanthren in der That die von Gräbe und Liebermann zuerst für das Anthracen aufgestellte Formel I zukommt.

Wie die vorhergehenden Angaben zeigen, waren es zum grossen Theil Reaktionen und Derivate der Diphensäure, welche zu diesen günstigen Resultaten führten; aber auch in anderer Hinsicht musste diese Säure, schon im Vergleich mit anderen zweibasischen, aromatischen Säuren, Interesse erregen.

Vor Allem interessant ist zunächst ihr eigenthümliches Verhalten gegen Aetzkalk. Während sie beim Glühen mit frisch gefälltem Kalk oder mit Natronkalk fast quantitativ in Diphenyl und Kohlensäure zerfällt, gelingt diese Reaktion mit Aetzkalk in keiner oder wenigstens nur in sehr unbefriedigender Weise: Beim Glühen der Diphensäure mit Aetzkalk destillirt neben geringen Spuren Diphenyl als Hauptproduct ein sehr interessanter Körper von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CO$$

über, welcher von Fittig und Ostermayer den Namen „Diphenylenketon“ erhalten hat. Wird dasselbe durch Glühen mit Zinkstaub reducirt, so entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff, das Diphenylenmethan oder Fluoren:

$$\begin{matrix} C_6 H_4 \\ | \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CH_2.$$

Von anderen Derivaten der Diphensäure sind besonders einige Nitroverbindungen und die aus ihnen hervorgehenden Amidoverbindungen genauer untersucht.

Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf Diphensäure ein. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure erhielt Schultz [1]) dagegen zwei isomere Dinitrodiphensäuren, eine α- und eine β-Säure, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze trennen lassen.

Die α-Säure ist ein Diparaderivat: Schultz führte dieselbe in die Diamidodiphensäure über und erhielt aus dieser durch Destillation mit Natronkalk Diparaamidodiphenyl (Benzidin).

Die β-Dinitrodiphensäure ist noch nicht genauer untersucht

Wasserentziehende Mittel wirken auf Diphensäure sehr leicht unter Anhydridbildung ein, so giebt Diphensäure mit einem Molekül Phosphorsuperchlorid Diphensäureanhydrid; bei Einwirkung von zwei Molekülen entsteht ein Säurechlorid, welches auf zwei Moleküle Diphensäure zwei Atome Chlor enthält und als eine Verbindung von je einem Molekül Säureanhydrid und Säurechlorid betrachtet werden muss.

Ueber die Einwirkung der Halogene auf Diphensäure war bis jetzt noch nichts veröffentlicht worden: Es sind zwar einige Dihalogendiphensäuren, eine Dibrom- und eine Dijoddiphensäure bekannt, allein dieselben sind nur auf indirektem Wege — jene durch Oxydation aus Dibromphenanthrenchinon, diese aus Diamidodiphensäure — erhalten worden.

Um diese Lücke in unserer Kenntniss der Diphensäure auszufüllen, stellte der Verfasser Dieses auf Anregung des Herrn Prof. Ad. Claus Versuche über die Einwirkung der Halogene auf Diphensäure an, und zwar wurde zunächst die Einwirkung von Brom einem näheren Studium unterzogen.

In Nachstehendem sollen die Resultate dieser Arbeit veröffentlicht werden.

---

[1]) Ann. 203, 105.

Darstellung der Diphensäure.

Die Diphensäure wurde nach der von Fittig und Ostermayer[1]) angegebenen Vorschrift, durch Oxydation von Phenanthren mit Chromsäuregemisch erhalten. Ueber die Darstellung ist nicht viel Neues zu berichten: Während anfangs ein Rohphenanthren dazu verwendet wurde, welches ungefähr 60 % Phenanthren enthielt, wurde später der ganz chemisch reine Kohlenwasserstoff mit Vortheil in Arbeit genommen.

Der Preis der Säure stellt sich zwar auf diese Weise etwas höher, da das reine Phenanthren im Vergleich zum Rohprodukt bedeutend theurer ist; zieht man aber auf der anderen Seite die Ersparniss an Zeit und Oxydationsgemisch sowohl, wie auch vor Allem die völlige Umgehung der umständlichen Arbeit mit Natriumdisulfit zur Trennung des Phenanthrenchinons vom Anthrachinon mit in Rechnung, so stellt sich das Verhältniss gar nicht so ungünstig.

Zur vollständigen Oxydation von 100,0 gr. reinem Phenanthren wurde ein Gemisch von 600,0 gr. Kaliumbichromat und 900,0 gr. conc. Schwefelsäure, mit drei Theilen Wasser verdünnt, verbraucht.

Die Erwartung, durch Anwendung von reinem Kohlenwasserstoff die Oxydation zu Diphensäure in einem Gange vollenden zu können, erfüllte sich leider

---

[1]) Ann. 166, 367.

nicht. Es empfiehlt sich auch hier, mit der Hälfte des Oxydationsgemisches zuerst das Chinon darzustellen, dasselbe dann von dem Gemisch zu trennen, mit Wasser fein zu zerreiben und in diesem Zustande mit der anderen Hälfte des Oxydationsgemisches zu behandeln.

Es ist nöthig, trotzdem grosse Verluste an Phenanthren damit verbunden sind, die Operation in grossen Porzellanschalen vorzunehmen, weil sich namentlich in der zweiten Hälfte der Oxydation plötzlich grosse Mengen von Kohlensäure entwickeln, welche die Anwendung von Kochflaschen verhindern. Während der Kohlensäureentwicklung schwimmt noch ein grosser Theil des Chinons in der Flüssigkeit unzersetzt herum, ein Beweis dafür, dass sich die Oxydation nicht allein und zuerst auf das Chinon erstreckt, sondern dass auch ein Theil der neugebildeten Säure sogleich von der Chromsäure angegriffen und zu Kohlensäure oxydirt wird. Mit dieser Wahrnehmung stimmt auch die geringe Ausbeute an Diphensäure überein, welche im günstigsten Falle nur 25 % der berechneten Menge betrug.

Die gewonnene Säure wurde aus der heissen wässrigen Lösung in farblosen Blättchen erhalten, welche in dichten Schichten beisammen einen Stich in's Bläuliche zeigen.

Der Schmelzpunkt meines Präparates lag zwischen 228—229° C. (uncorr.). Im Uebrigen zeigte die Säure alle von Fittig und Ostermayer und Anderen angegebenen Reaktionen.

Einwirkung von Brom auf Diphensäure.

Da es zunächst von Interesse war, zu erfahren, ob Brom etwa schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Diphensäure einwirkt, wurden einige diesbezügliche Versuche unternommen, die allerdings ein negatives Resultat lieferten.

Zuerst wurde über sehr fein zerriebene Diphensäure, welche in einer beiderseits offenen Glasröhre möglichst flach ausgebreitet war, Stunden lang ein schwacher Strom von Brom geleitet: Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte sich die Säure durchaus unverändert.

Ein anderer Theil der Säure wurde, da sie sich leider nicht in Schwefelkohlenstoff oder in einem anderen bei der Bromirung anwendbaren Lösungsmittel löst, fein zerrieben in Wasser suspendirt und in einem Stöpselglas längere Zeit mit Brom geschüttelt.

Dabei war eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht nachzuweisen, die Substanz war wiederum von dem Brom nicht verändert worden.

Schliesslich sei noch eines dritten Versuches erwähnt, bei welchem Brom in statu nascendi auf die Säure einwirkte. Das Brom wurde aus einem Gemenge von Natriumbromid und Natriumbromat — entstanden durch Auflösen von Brom in Natronlauge — durch Zersetzen mit conc. Salzsäure erhalten.

Aber auch hierbei blieb die Säure vollständig unverändert.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche zur Genüge bewiesen war, dass das freie Brom bei gewöhnlicher Temperatur keine Neigung zeigt, weder auf trockene noch auf in Wasser suspendirte Diphensäure einzuwirken, wurden die weiteren Versuche bei höheren Temperaturen und unter Druck ausgeführt. Die beiden Substanzen, Diphensäure und Brom, wurden zu diesem Zwecke in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser in Glasröhren eingeschlossen, und die letzteren längere Zeit bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Es wurden bei diesen Versuchen die folgenden Resultate erzielt:

Versuch I.

1 Mol. Diphensäure und 4 Atome Brom wurden einige Tage lang auf 60° C. erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres war kaum Druck zu beobachten: Der feste krystallinische Röhreninhalt wurde von der braunen wässrigen Flüssigkeit, welche noch unverändertes Brom enthielt, getrennt und mit Alkohol behandelt.

Dabei zeigte sich, dass er aus einem Gemenge zweier Körper, einem in Alkohol leicht löslichen und einem schwer löslichen bestand. Jener, als der bei Weitem grössere Theil des Gemenges, bestand aus unveränderter Diphensäure, während der Letztere sich bei näherer Untersuchung als eine bromirte Diphensäure zu erkennen gab. Diese ist in kochendem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast vollständig unlöslich; aus der alkoholischen Lösung fällt sie in schönen regelmässigen Nadeln aus, welche bei 256° C. schmelzen. Eine Brombestimmung ergab Zahlen, welche genau auf eine dreifach gebromte Säure stimmen. Diese Säure soll später noch ausführlich unter dem Namen Monobromdiphensäure-Dibromid besprochen werden.

Versuch II.

In demselben Verhältniss wie unter I, 1 Molekül auf 4 Atome, wurde ein Theil des Gemenges acht Tage

lang auf 100° C. und gleichzeitig ein anderer zwei Tage lang auf 125—130° C. erhitzt.

In beiden Fällen war das Resultat das gleiche: In den Röhren herrschte ein ziemlicher Druck von Bromwasserstoff, das Brom war ganz verschwunden und der feste Inhalt liess sich durch Alkohol wieder in zwei verschieden lösliche Theile trennen.

Der schwer lösliche Theil war mit dem bereits bei I erwähnten Monobromdiphensäure-Dibromid identisch; der leicht lösliche besass nicht mehr den Schmelzpunkt der Diphensäure, doch blieb derselbe nicht konstant. Wie eine Brombestimmung und spätere Versuche ergaben, besteht dieser Theil aus einem Gemenge von Diphensäure und Monobromdiphensäure.

Versuch III und IV.

Bei gleichem Mengenverhältniss wurden noch einige Versuche bei höheren Temperaturen und zwar bei 150° und 200° C. ausgeführt.

Schon nach fünf bis sechs Stunden ist regelmässig das Brom verschwunden, beim Oeffnen der Röhren entweicht unter starkem Druck Bromwasserstoff. Die auffallendste Erscheinung bei diesen Versuchen ist die, dass die Ausbeute an Monobromdiphensäure-Dibromid bei steigender Temperatur geringer wird. Bei 150° C. sinkt sie auf die Hälfte der bei 100° C. erhaltenen Ausbeute und bei 200° C. ist sie verschwindend gering. Zufälliger Weise ging bei einer Anzahl Röhren die Temperatur längere Zeit auf 250° C. Beim Oeffnen konnte konstatirt werden, dass jene Säure vollständig verschwunden war. Der Inhalt dieser Röhren bestand nun aus einem Gemenge von Diphensäure, Monobromdiphensäure und Dibromdiphensäure; die letztere entsteht, wie später nachgewiesen werden soll, aus dem Monobromdiphensäure-Dibromid.

Versuch V.

Diesmal wurden Diphensäure und Brom in dem Ver-

hältniss von 1 Mol. Säure auf 6 Atome Brom circa acht Tage lang auf 100° C. erhitzt.

Beim Oeffnen entwich Bromwasserstoff, ausserdem war noch freies Brom vorhanden. Der krystallinische Inhalt wurde wiederum durch Alkohol getrennt; der schwer lösliche Theil bestand aus Monobromdiphensäure-Dibromid: Der leicht lösliche Theil wurde mehrmals aus Alkohol und auch aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, er schmolz immer konstant zwischen 235—236° C.: Brombestimmung und Verbrennung stimmten genau auf eine einfach gebromte Diphensäure.

Zuweilen, besonders wenn die Temperatur über 100° C. hinausgegangen ist, finden sich in der Monobromdiphensäure geringe Spuren der Dibromdiphensäure, welche eben so leicht löslich wie jene ist. Die Trennung beider Säuren gelingt aber leicht durch Ueberführung in die Barytsalze. Das Barytsalz der Monobromdiphensäure ist in Wasser schwer, dasjenige der Dibromdiphensäure hingegen leicht löslich.

Versuch VI.

Bei diesem Versuche wurde die Quantität des Broms noch um 2 Atome vermehrt, so dass also im Ganzen 8 Atome auf 1 Molekül Diphensäure einwirkten. Die Einwirkung geschah bei 180° C. und dauerte acht Stunden.

Durch den starken Druck im Inneren der Röhre explodirte dabei regelmässig ein Theil der letzteren. Das Brom war am Schluss vollständig verbraucht, die Ausbeute an Monobromdiphensäure-Dibromid sehr gering.

Die Hauptausbeute bestand aus einem Gemenge von Mono- und Dibromdiphensäure und zwar, wie durch eine Brombestimmung gefunden wurde, aus fast gleichen Theilen beider.

Zugleich mit diesen Säuren entstehen bei allen diesen Versuchen als unangenehme Beigabe reichliche Mengen bromhaltiger, schmieriger Producte, deren Entfernung ziemliche Schwierigkeiten bereitet.

Versuch VII.

Dieser Versuch gehört eigentlich nicht hierher; er soll nur zeigen, dass Brom auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber allerdings nur sehr langsam, auf Diphensäure einwirkt.

Einige mit dem Gemisch gefüllte Röhren wurden während dreier Sommermonate verschlossen aufgehoben. Beim Oeffnen war kein Druck vorhanden, die meiste Diphensäure war unverändert geblieben, ein Theil davon war jedoch in das Monobromdiphensäure-Dibromid übergegangen. Die Ausbeute betrug ungefähr 7—8% der berechneten Menge, fast die Hälfte der höchsten Ausbeute, welche bei den vorher beschriebenen Versuchen erzielt worden war.

Fasst man die im Vorstehenden erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass das Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf Diphensäure nur dann einwirkt, wenn die Einwirkung längere Zeit dauert und unter schwachem Druck stattfindet. Es bildet sich dabei, wie Versuch VII zeigt, nur das Monobromdiphensäure-Dibromid, welches, wie schon der Name andeuten soll, als ein Monosubstitutions-Diadditionsproduct anzusprechen ist. Dasselbe entsteht leicht und regelmässig bei allen Temperaturen, welche unter 120° C. liegen, bei höheren Temperaturen zersetzt es sich. Die grösste Ausbeute davon, circa 15% der berechneten Menge, wurde stets bei 100° C. erhalten.

Die Bildung der Monobromdiphensäure wurde zuerst bei 100° C. und dann bei allen Temperaturen aufwärts beobachtet: Aus ihr bildet sich sehr wahrscheinlich erst das Monobromdiphensäure-Dibromid durch Addition von zwei Atomen Brom; ein späterer Versuch hat wenigstens mit Sicherheit ergeben, dass sich beim Erhitzen von Mono-

bromdiphensäure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren das gleiche Additionsprodukt bildet.

Bei höheren Temperaturen, übrigens doch schon von 125° C. an, entsteht die Dibromdiphensäure. Dieselbe bildet sich entschieden nicht durch direkte Substitution, sondern erst aus dem Monobromdiphensäure-Dibromid durch Zersetzung: Verschiedene Versuche haben nämlich ergeben, dass bei höheren Temperaturen die Zunahme der Ausbeute an Dibromdiphensäure Hand in Hand mit der Abnahme an Monobromdiphensäure-Dibromid geht.

Zur weiteren Bestätigung jener Annahme, dass die Dibromdiphensäure aus dem Additionsprodukt entsteht, soll hier noch erwähnt werden, dass das Letztere beim Kochen mit verdünnter Natronlauge oder überhaupt mit Basen unter Abgabe von einem Molekül Bromwasserstoff in Dibromdiphensäure übergeht.

Monobromdiphensäure:

$$C_6H_3BrCOOH$$
$$C_6H_4 \quad COOH.$$

Diese Verbindung wurde, wie schon erwähnt, durch direkte Einwirkung von Brom auf Diphensäure erhalten; das beste Verfahren zu ihrer Darstellung dürfte wohl das folgende sein:

Sechs gr. Diphensäure werden mit ungefähr zehn gr. Brom und fünfzehn cbcm. Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und letzteres ca. acht Tage lang im Dampfbade erhitzt. Nach dem Oeffnen wird der krystallinische Röhreninhalt zur Beseitigung von Bromwasserstoff und Brom mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die geringen Mengen der Säure, welche sich dabei auflösen, scheiden sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus, so dass dann die Waschwässer ohne grosse Verluste beseitigt werden können.

Die gelbbraune, durch schmierige Beimengungen noch stark verunreinigte Krystallmasse wird hierauf getrocknet, fein zerrieben und wiederholt mit kaltem Chloroform ausgeschüttelt, bis die Farbe des Präparates rein weiss geworden ist. Das Chloroform bewährt sich dabei als ein vorzügliches Trennungsmittel, insofern es die bromhaltigen Schmieren, welche der Säure anhängen, und die auf andere Weise nur sehr schwierig und unter grossen Verlusten zu entfernen sind, mit Leichtigkeit auflöst, die reine Säure dagegen ungelöst zurücklässt.

Hin und wieder, besonders wenn die Temperatur bei der Darstellung etwas höher gegangen ist, finden sich in der Monobromsäure geringe Spuren der Dibromverbindung. Man kann aber Beide leicht trennen, da das Barytsalz der Monobromdiphensäure in Wasser viel schwerer löslich als dasjenige der Dibromdiphensäure ist.

Die aus dem Barytsalz mit Salzsäure ausgefällte Monobromdiphensäure wird schliesslich, um sie ganz rein zu erhalten, aus Aether, Alkohol oder verdünntem Eisessig umkrystallisirt.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Monobromdiphensäure grosse Aehnlichkeit mit der nicht bromirten Diphensäure.

Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser ist sie unlöslich und von kochendem wird sie auch nur in unbedeutenden Mengen aufgelöst.

Zwischen 235 und 236° C. (uncorr.) schmilzt die Säure im Haarröhrchen ohne Zersetzung.

Mit Wasserdämpfen scheint sie nicht flüchtig zu sein; sie sublimirt sehr schwer und nur unter theilweiser Zersetzung. Jedenfalls bildet sich dabei das Anhydrid der Säure: Der Schmelzpunkt des Sublimates, welches als dünner weisser Beschlag die innere Trichterwand bedeckte, liegt um einige Grad tiefer, als der der ursprünglichen Säure.

In heissem Alkohol löst sich dieses Sublimat nur schwierig auf, verhält sich dagegen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wieder ganz wie die nicht sublimirte Monobromdiphensäure.

Da die Ausbeute an dem Sublimat leider immer nur eine sehr geringe ist, konnten keine näheren Versuche über dasselbe angestellt werden.

Durch Auflösen der Monobromdiphensäure in Natronlauge und Schütteln mit Natriumamalgam wird die bromfreie Diphensäure ziemlich leicht regenerirt.

Die Monobromdiphensäure krystallisirt ohne Krystallwasser; aus ätherischer und alkoholischer Lösung erhält man sie in harten, unregelmässigen Krystallkrusten, aus einer heissen Eisessig-Lösung fällt sie dagegen nach dem Verdünnen mit Wasser in regelmässig ausgebildeten, allerdings sehr kleinen Nädelchen aus. In derselben Form erhält man die Säure auch aus heisser, wässriger Lösung.

Brombestimmung und Verbrennung der bei 130° C. getrockneten Säure lieferten folgende Resultate:

Brombestimmung:

I. Durch Glühen mit Aetzkalk.

0,2120 gr. Substanz gaben:
0,1235 gr. AgBr = 0,0525 gr. Br = 24,76% Br.

II. Nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat:

0,2380 gr. Substanz gaben:
0,1381 gr. AgBr = 0,0588 gr. Br = 24,70% Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 24,92%	I. 24,76%
	II. 24,70%.

Verbrennung:

Mit Bleichromat im Bajonnetrohr.

I. 0,2322 gr. Substanz gaben:
0,4437 gr. CO_2 = 0,1210 gr. C = 52,11% C.
0,0595 gr. H_2O = 0,0066 gr. H = 2,89% H.

II. 0,2732 gr. Substanz gaben:
0,5217 gr. CO_2 = 0,1423 gr. C = 52,08% C.
0,0739 gr. H_2O = 0,0082 gr. H = 3,04% H.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	= 52,33 %	52,11 %	52,08 %
H	= 2,80 %	2,89 %	3,04 %
Br	= 24,92 %	24,76 %	24,70 %.

Die Monobromdiphensäure bildet sehr gut charakterisirte Salze, welche in ihrem chemischen Verhalten gewissermassen in der Mitte zwischen denen der Diphensäure und denen der Dibromdiphensäure stehen.

Das **Neutrale Natronsalz:**

$$C_6H_3BrCOONa$$
$$C_6H_4 \quad COONa$$

wurde aus der Monobromdiphensäure durch genaues Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Natron erhalten.

Beim vorsichtigen Eindunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt das Salz als eine durchsichtige, fast farblose, glasartige Masse, welche über Schwefelsäure oder beim scharfen Trocknen spröde und rissig wird und sich in diesem Zustande leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lässt.

Das trockne Salz ist sehr hygroskopisch und lässt unter dem Mikroskop keinerlei krystallinische Structur erkennen.

Wird eine conc. wässrige Lösung dieses Salzes mit Alkohol versetzt, so bleibt es in Lösung, ist also in verdünntem Alkohol löslich, während es von absolutem Alkohol nicht gelöst wird.

Natronbestimmung:

0,2350 gr. Substanz gaben:

0,0898 gr. Na_2SO_4 = 0,0291 gr. Na = 12,41 % Na.

Berechnet: Na = 12,60 % Gefunden: 12,41 %.

Das **Saure Natronsalz:**

$$\begin{array}{l} C_6H_3BrCOONa \\ | \\ C_6H_4 \quad COOH \end{array}$$

besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem neutralen Salz. Es ist ebenfalls nicht krystallinisch, sehr hygroskopisch und wurde durch Auflösen von einem Molekül der Monobromdiphensäure in einem Molekül des neutralen Natronsalzes dargestellt. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Abdampfen zur Trockne erhalten.

Das **Neutrale Barytsalz:**

$$\begin{array}{l} C_6H_3BrCOO \\ | \\ C_6H_4 \quad COO \end{array} > Ba + 3\,H_2O$$

wurde aus der Monobromdiphensäure durch Kochen mit Aetzbaryt in wässriger Lösung erhalten. Es ist sowohl in kaltem wie auch in heissem Wasser sehr schwer löslich — bemerkenswerth ist dabei, dass es in ersterem genau in demselben Maasse wie in letzterem löslich ist.

Das Salz krystallisirt in schlanken, beiderseits scharf zugespitzten Nadeln, welche beim Trocknen verfilzen und deshalb dem Salz ein wolliges Aussehen verleihen.

Die Nadeln krystallisiren mit drei Molekülen Krystallwasser.

0,2423 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 150° C.:

$$0{,}0250 \text{ gr. } H_2O = 10{,}32\,\%\ H_2O.$$

Berechnet auf 3 Mol.:	Gefunden:
$H_2O = 10{,}58\,\%$	$10{,}32\,\%$.

Barytbestimmung:

0,2173 gr. der bei 150° C. getrockneten Substanz gaben:
0,1105 gr. $BaSO_4$ = 0,0650 gr. Ba = 29,91 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
für Ba = 30,04 %	29,91 %.

Das **Neutrale Silbersalz:**

$$\begin{array}{l} C_6H_3BrCOOAg \\ | \\ C_6H_4 \quad COOAg \end{array}$$

entsteht aus dem neutralen Natronsalz durch Fällen mit Silbernitrat.

Getrocknet stellt es ein weisses, sehr voluminöses Pulver vor, welches sich schnell am Sonnenlichte braun färbt.

In kaltem und heissem Wasser ist das Salz schwer löslich; die wässrige Lösung lässt sich bei Vermeidung des direkten Sonnenlichtes eindampfen, ohne dass eine merkliche Zersetzung des Salzes dabei eintritt. Krystallinisch kann das Salz nicht erhalten werden, — unter dem Mikroskope betrachtet, zeichnet es sich durch seine ausserordentlich feine Vertheilung aus.

Silberbestimmung:

0,2732 gr. Substanz gaben:
0,1461 gr. AgCl = 0,1096 gr. Ag = 40,12 % Ag.

Berechnet	Gefunden:
für Ag = 40,37 %	40,12 %.

Das **Neutrale Kupfersalz:**

$$\begin{array}{l} C_6H_3BrCOO \\ | \\ C_6H_4 \quad COO \end{array} > Cu$$

wird durch Neutralisiren von Monobromdiphensäure mit kohlensaurem Kupfer erhalten. Trotz seiner geringen Lös-

lichkeit in Wasser — es löst sich in ungefähr 1000 Theilen desselben — kann es doch durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von dem überschüssigen kohlensauren Kupfer getrennt werden. Aus der wässrigen Lösung fällt es beim Eindampfen in nicht krystallinischem Zustande aus. Getrocknet stellt es ein lockeres, hellgrünes, äusserst feines, zartes Pulver vor.

Kupferbestimmung:

0,0940 gr. Substanz gaben:

0,0170 gr. CuO = 0,0136 gr. Cu = 14,46 % Cu.

Berechnet:	Gefunden:
für Cu = 14,07 %	14,46 %.

Auch einen Aether der Monobromdiphensäure habe ich dargestellt, und zwar ist dies der

Monobromdiphensäurediäthyläther:

$$C_6H_3BrCOOC_2H_5$$
$$C_6H_4 \quad COOC_2H_5.$$

Diese Verbindung wurde durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung erhalten.

Die Aetherbildung wurde durch Erwärmen unterstützt: Nachdem diese beendet zu sein schien, wurde die alkoholische Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen und das Gemisch einige Zeit in der Kälte sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit sammelten sich an den Wänden und am Boden des Gefässes dicke, gelbe Oeltropfen, welche, wie sich später zeigte, den Aether vorstellen.

Dieser wurde gesammelt, zur Entfernung noch unzersetzter Säure hinter einander mit heisser Sodalösung

und destillirtem Wasser geschüttelt und schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der Aether zeigt durchaus keine Neigung krystallinisch zu erstarren, er hinterbleibt nach dem Verdunsten aus ätherischer und alkoholischer Lösung als eine dickflüssige, gelbliche zähe Masse und zeigt in dieser Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Aether der Diphensäure.

Bei 50° C. wird er dünnflüssig und leicht beweglich; er kann bis über 200° C. erhitzt werden, ohne dass er sich dabei zersetzt. Im Eisschrank bleibt der Aether unverändert, nur ganz zufälligerweise gelang es einmal an einer Stelle des Glases, an welcher sich nur eine dünne Schicht des Aethers befand, einige farblose, stark lichtbrechende Krystalle von prismatischer Form zu erhalten, welche nach dem Abwaschen mit einigen Tropfen Alkohol bei 65° C. schmolzen.

Eine Verbrennung des Aethers lieferte folgende Zahlen:

0,1932 gr. der (in einem gewogenen Porzellanschiffchen bis zum konstanten Gewicht getrockneten) Substanz gaben:

0,3364 gr. CO_2 = 0,1100 gr. C = 57,03 % C.
0,0870 gr. H_2O = 0,0096 gr. H = 5,05 % H.

Berechnet:	Gefunden:
für C = 57,29 %	57,03 %
für H = 4,51 %	5,05 %.

Der Aether entwickelt beim Erwärmen einen schwach aromatischen Geruch, er löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und ist in Wasser vollständig unlöslich.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Monobromdiphensäure.

Schon bei der allgemeinen Besprechung der Versuche über die Einwirkung von Brom auf Diphensäure wurde die Vermuthung aufgestellt, dass sich das Monobromdiphensäure-Dibromid erst aus der Monobromdiphensäure durch Addition von zwei Atomen Brom bilde.

Es wurden, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen, beide Körper in dem entsprechenden Verhältniss, zwei Atome Brom auf ein Molekül Monobromdiphensäure mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und einige Tage lang auf 100° C. erhitzt.

Das Resultat dieses Versuches entsprach insofern nicht ganz den gehegten Erwartungen, als die Menge des entstandenen Monobromdiphensäure-Dibromids eine sehr geringe war.

Die Hauptmenge der Säure war leider verschmiert, ein geringer Theil dagegen noch unverändert. Immerhin aber genügte die Ausbeute an dem Monobromdiphensäure-Dibromid, um dessen Identität auf das Deutlichste nachzuweisen.

Einwirkung von Aetzkalk auf Monobromdiphensäure.

Die nachstehenden Versuche wurden in der Hoffnung ausgeführt, durch Glühen dieser Säure mit Aetzkalk unter Abspaltung der beiden Carboxylgruppen zu einem einfach gebromten Diphenyl zu gelangen. Dieser Vorgang würde in folgender Gleichung seinen Ausdruck finden:

$$\begin{array}{l} C_6H_3Br\,COOH \\ | \\ C_6H_4 \quad COOH \end{array} + 2\,CaO = \begin{array}{l} C_6H_4Br \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + 2\,CO_3Ca.$$

Verschiedene Vorversuche hatten bereits mit Sicherheit erwiesen, dass das Brom in der Monobromdiphensäure sehr leicht beweglich ist und schon beim Glühen mit einem geringen Ueberschuss von Kalk leicht herausgeht. Die Versuche mussten deshalb sehr vorsichtig und unter Anwendung genau berechneter Mengen von Aetzkalk ausgeführt werden.

Zu diesem Zwecke wurde entweder die freie Säure selbst oder deren neutrales Kalksalz mit der nöthigen Menge Aetzkalk innig gemischt und in den geschlossenen Schenkel einer leicht gebogenen Glasröhre gebracht. Durch gelindes Erhitzen des Glasschenkels mit einem einfachen Gasbrenner kommt die Reaktion leicht in Gang. Das Gemenge beginnt dabei zuerst zu schmelzen, bläht sich unter Braunfärbung auf und verkohlt schliesslich vollständig. Gleichzeitig entwickeln sich Ströme gelber

Dämpfe, welche sehr rasch an den kälteren Theilen der Glasröhre in Form eines gelben amorphen Beschlages von wachsähnlicher Consistenz erstarren.

Auffallender Weise tritt bei diesen Versuchen der, beim Glühen der nicht bromirten Diphensäure mit Aetzkalk von Fittig und Ostermayer und Anderen regelmässig beobachtete, rothe Farbstoff niemals auf.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das gelbe Destillat zunächst mit verdünntem Alkohol behandelt, welcher in der Kälte davon nur wenig löst, beim gelinden Erwärmen dagegen die ganze Masse leicht und vollständig in Lösung bringt. Aus dieser alkoholischen Lösung scheiden sich bei vorsichtigem, sehr langsamem Eindunsten zarte, hellgelbe Blättchen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol konstant bei 122° C. (uncorr.) ohne Zersetzung schmelzen.

Für ein Monobromdiphenyl liegt dieser Schmelzpunkt auffallend hoch und dieser Umstand liess den Verdacht rege werden, dass dieser Körper vielleicht eine andere Zusammensetzung habe. Es musste hier zunächst auf ein gebromtes Diphenylenketon Rücksicht genommen werden, da Fittig und Ostermayer bereits bei der Destillation von Diphensäure mit Aetzkalk eine derartige Verbindung erhalten hatten.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab denn auch folgende Resultate:

0,1640 gr. Substanz gaben:

0,3606 gr. CO_2 = 0,0983 gr. C = 59,97 % C.
0,0472 gr. H_2O = 0,00525 gr. H = 3,20 % H.

	Berechnet für: C_6H_4Br / C_6H_5,	Berechnet für: C_6H_3Br / C_6H_4 > CO	Gefunden:
C =	62,34 %	60,23 %	59,97 %
H =	3,03 %	2,70 %	3,20 %

Brombestimmung:

0,1532 gr. Substanz gaben:

0,1102 gr. Ag Br = 0,0469 gr. Br = 30,61 % Br.

Berechnet

für: $\begin{matrix} C_6H_4Br \\ | \\ C_6H_5, \end{matrix}$, für: $\begin{matrix} C_6H_3Br \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$ $>CO$

Gefunden:

Br = 34,63 % 30,88 % 30,61 %.

Nach diesen Zahlen muss die neue Verbindung als Monobromdiphenylenketon:

$$\begin{matrix} C_6H_3Br \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} >CO$$

angesprochen werden, und es findet dieses denn auch noch durch folgende Reaktion seine sichere Bestätigung.

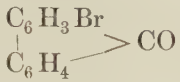
Fittig und Ostermayer stellten seiner Zeit aus dem von ihnen entdeckten Diphenylenketon durch Reduction mit Zinkstaub einen neuen Kohlenwasserstoff, das sog. Fluoren, ein Diphenylenmethan:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$$

dar. Derselbe Kohlenwasserstoff muss aber auch durch Reduction unserer gebromten Verbindung entstehen, wenn die obige Abstraction richtig ist.

Von unserem Bromdiphenylenketon wurden zu diesem Zwecke einige gr. mit ungefähr der fünfzigfachen Menge Zinkstaub in eine Glasröhre gebracht und geglüht, wobei an die kälteren Theile der Röhre weisse, schwach bläulich fluorescirende Blättchen ansublimirten, welche nach dem Umsublimiren konstant bei 111 ° C., dem Schmelzpunkt des Fluorens, schmolzen. Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmte das Sublimat mit diesem Kohlenwasserstoff überein.

Das **Monobromdiphenylenketon**:



ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, es löst sich schwierig in kaltem, dagegen leicht in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Benzol und Xylol.

Aus der alkoholischen Lösung fällt das Keton auf Zusatz von Wasser in sehr zarten, hellgelben, stumpfen Nadeln aus, welche beim Trocknen zu einer gelben, papierartigen Masse verfilzen.

Das Keton sublimirt, ohne dabei im Geringsten zu verkohlen, sehr leicht und sehr schön in äusserst zarten, baumartig verzweigten Gebilden.

Mit Natriumdisulfit geht das Keton keine Verbindung ein; mit conc. Schwefelsäure zeigt es eine ähnliche Farbenreaktion, wie das nicht gebromte Keton: Es löst sich nämlich beim Erwärmen leicht in der Säure auf und zwar mit im durchfallenden Lichte rothbrauner, im auffallenden dagegen schmutzig grüner Farbe. Auf Zusatz von geringen Mengen Wasser fällt das Keton aus dieser Lösung in unverändertem Zustande mit gelber Farbe wieder aus.

Ueber die Ausbeute an Keton bei der Darstellung aus Monobromdiphensäure ist noch zu bemerken, dass dieselbe ausserordentlich gering ist und höchstens 10 % der berechneten Menge beträgt.

Die Hauptmasse der angewendeten Substanz verkohlt, selbst bei vorsichtigem Erhitzen, vollständig.

Aehnliche Versuche, wie in der oben beschriebenen Weise mit Aetzkalk ausgeführt worden sind, wurden späterhin auch mit Natronkalk ausgeführt, um vielleicht dadurch zu einem gebromten Diphenyl zu gelangen.

Diese Versuche führten aber leider zu keinem bestimmten Resultat: Einestheils schon deshalb, weil dieselben wegen Mangel an Substanz nur mit geringen Mengen ausgeführt werden konnten, dann aber auch deshalb, weil theilweise immer Brom austritt und somit Gemische gebromter und bromfreier Verbindungen gebildet werden.

Ueber diese Versuche lässt sich kurz Folgendes berichten:

Beim Glühen von Monobromdiphensäure mit Natronkalk, ohne den geringsten Ueberschuss an letzterem, entsteht ebenfalls und anscheinend ausschliesslich Monobromdiphenylenketon.

Wird dazu ein geringer Ueberschuss von Kalk angewendet, so destillirt ein Gemenge verschiedener Körper über, welches jedenfalls aus gebromtem und entbromtem Diphenyl und Diphenylenketon besteht. Diese letztere Annahme ist sehr wahrscheinlich, da eine Brombestimmung dieses Gemenges Zahlen lieferte, welche sowohl für Monobromdiphenyl, wie auch für Monobromdiphenylenketon viel zu niedrig sind.

Ausserdem wurden aber auch aus diesem Gemenge durch Glühen mit Zinkstaub zwei Kohlenwasserstoffe, Diphenyl und Diphenylenmethan (Fluoren), erhalten.

Beim Glühen der Säure mit grösseren Quantitäten Natronkalk wird das Brom vollständig durch Wasserstoff eliminirt, und es geht dann nur Diphenyl über.

Dibromdiphensäure:

$C_6H_3BrCOOH$

$C_6H_3BrCOOH.$

Durch direkte Einwirkung von Brom auf Phenanthrenchinon in zugeschmolzenen Röhren bei 180° C. erhielt Ostermayer[1]) ein Dibromderivat, welches er durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine Dibromdiphensäure von dem ausserordentlich hohen Schmelzpunkt von 295° C. überführen konnte.

Ostermayer beschreibt diese Säure als ein fast weisses Pulver, welches sich in kaltem und heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löst. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in kleinen Krystallkrusten. Die Baryt- und Kalksalze wurden in feinen, schuppigen Blättchen erhalten, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Es ist nun sehr interessant, dass bei der Einwirkung von Brom auf Diphensäure entschieden eine ganz andere in ihren Eigenschaften von jener wesentlich verschiedene, zweifach gebromte Säure entsteht. Diese unterscheidet sich von der Ostermayer'schen Säure namentlich durch ihre Neigung, sehr leicht und sehr gut in Nadeln zu krystallisiren, ferner durch ihren Schmelzpunkt, der bei 245° C.,

[1]) Berl. Ber. 7, 1091.

also 50° niedriger liegt, als der jener Säure; und schliesslich bildet sie im Gegensatz zu dieser mit den Schweralkalien sehr leicht lösliche Salze.

Zur Darstellung dieser neuen Dibromdiphensäure bin ich bei meinen ersten Versuchen auf folgende Weise verfahren:

6 gr. Diphensäure (1 Mol.) und 15 gr. Brom (8 Atome) werden mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und circa zehn Stunden lang auf 180° C. erhitzt.

Nach dieser Zeit enthält das Glasrohr hauptsächlich ein Gemenge von Monobromdiphensäure und Dibromdiphensäure. Diese Letzteren werden zunächst einige Male mit Wasser ausgekocht, dann zur Entfernung der Bromschmieren wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und schliesslich in die Barytsalze übergeführt. Da das dibromdiphensaure Barium in Wasser sehr leicht löslich ist, kann es leicht von dem schwerlöslichen Barytsalze der Monobromdiphensäure getrennt werden. Durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man dann daraus leicht die freie Säure.

Diese Methode der Darstellung ist jedoch ziemlich umständlich und auch mit Verlusten verknüpft, da ein grosser Theil der Röhren den hohen Druck im Innern nicht auszuhalten vermag; ausserdem entstehen auch dadurch noch Verluste, dass ein grosser Theil der Diphensäure bei der hohen Temperatur verschmiert.

Es kam mir deshalb sehr erwünscht, dass sich noch ein anderer, sehr bequemer und vortheilhafter Weg zur Darstellung der Dibromdiphensäure bot.

Schon bei der Beschreibung der, Eingangs im Allgemeinen über die Einwirkung von Brom auf Diphensäure angeführten, Versuche war einer neuen Verbindung, des Monobromdiphensäure-Dibromids Erwähnung gethan, welche sich bei hohen Temperaturen durch starken Druck und auch beim Kochen mit Basen glatt in Dibromdiphensäure und Bromwasserstoff spaltet.

Diese Eigenschaft jener schon bei niederer Tempe-

ratur leicht darstellbaren Verbindung ermöglicht eine sehr bequeme Darstellungsweise für die Dibromdiphensäure. Um dieselbe auf diesem Wege zu erhalten löst man das Monobromdiphensäure-Dibromid in überschüssiger Natronlauge auf und kocht diese Lösung einige Stunden lang: Nach dieser Zeit ist die Zersetzung vollständig beendet, in der Lösung befindet sich jetzt Bromnatrium und das Natriumsalz der Dibromdiphensäure.

Es ist nicht leicht, Letztere aus der Lösung abzuscheiden: Auf Zusatz von Salzsäure gelingt dies nur höchst unvollkommen, weil die Dibromdiphensäure in noch höherem Grade, wie die Diphensäure, die Eigenschaft besitzt, in Laugen von schwefelsauren, salzsauren, essigsauren u. s. w. Salzen, wenn einmal darin gelöst, selbst bei sehr starker Concentration gelöst zu bleiben. Um nun die Säure daraus trotzdem ohne Verluste zu gewinnen, empfiehlt es sich, die Lösung nach vorherigem Zusatz von überschüssiger Salzsäure vorsichtig zur Trockne einzudampfen und den festen Rückstand mit kaltem Wasser aufzunehmen: Dabei hinterbleibt die Säure ungelöst. Dieselbe wird, da sie noch nicht ganz rein ist, bei 100° C. getrocknet, hierauf einige Male mit Chloroform ausgeschüttelt und schliesslich aus Alkohol oder verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Im reinen Zustand krystallisirt sie in farblosen, prismatischen Nadeln ohne Krystallwasser.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

Verbrennung:

Mit Bleichromat im Bajonnetrohr.

I. 0,2010 gr. Substanz gaben.

0,3080 gr. CO_2 = 0,0840 gr. C = 41,79% C.
0,0460 gr. H_2O = 0,0051 gr. H = 2,54% H.

II. 0,2411 gr. Substanz gaben:

0,3703 gr. CO_2 = 0,1010 gr. C = 41,89% C.
0,0522 gr. H_2O = 0,0058 gr. H = 2,41% H.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 42,00 %	41,79 %	41,89 %
H = 2,00 %	2,54 %	2,41 %.

Brombestimmung:

Durch Glühen mit Aetzkalk.

0,1992 gr. Substanz gaben:
0,1864 gr. Ag Br = 0,0793 gr. Br = 39,82 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 40,00 %	39,82 %.

Die Dibromdiphensäure steht in einigen ihrer Eigenschaften, namentlich in der Löslichkeit ihrer Salze, der Diphensäure näher, als der Monobromdiphensäure.

Sie ist in kaltem und heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht löslich; fast unlöslich ist sie in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Aus Alkohol und Aether erhält man die Dibromdiphensäure, ähnlich wie das Monoderivat, in harten, unregelmässigen Krusten, aus verdünntem Eisessig dagegen in sehr kleinen, aber gut ausgebildeten Nädelchen, welche im trockenen Zustande ein weisses sehr feines Krystallmehl bilden.

Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 245 ° C. (uncorr.); mit Wasserdämpfen ist sie ebenso wenig flüchtig, wie die Monobromdiphensäure. Wie Letztere sublimirt sie ebenfalls, selbst im luftverdünnten Raume, sehr schwer und nur unter Zersetzung. Wahrscheinlich bildet sich auch hier das Anhydrid; wegen der geringen Ausbeute musste jedoch vor der Hand auf eine nähere Untersuchung in dieser Richtung verzichtet werden.

Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet die Dibromdiphensäure leicht lösliche Salze. Das Silbersalz

ist nicht sehr schwer löslich, während dagegen das Bleisalz in Wasser fast ganz unlöslich ist.

Der Diäthyläther der Dibromdiphensäure ist nicht, wie die entsprechenden Verbindungen der Diphensäure und Monobromdiphensäure flüssig, sondern von butterartiger Consistenz, scheinbar schwach krystallinisch.

Das **Neutrale Natronsalz:**

$$C_6H_3BrCOONa$$
$$C_6H_3BrCOONa,$$

erhalten aus der Säure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, hinterbleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als eine glasige durchscheinende Masse, welche sich leicht pulvern lässt. Es ist sehr hygroskopisch und verhält sich im Uebrigen ganz wie das entsprechende Salz der Monobromdiphensäure.

Das **Saure Natronsalz:**

$$C_6H_3BrCOONa$$
$$C_6H_3BrCOOH$$

ist ebenfalls sehr hygroskopisch und auch nicht krystallinisch; seinem äusseren Verhalten nach ist es durchaus nicht vom neutralen Salz zu unterscheiden.

Das **Neutrale Kalksalz:**

$$\begin{matrix} C_6H_3BrCOO \\ | \\ C_6H_3BrCOO \end{matrix} Ca + 3H_2O$$

wird aus der Dibromdiphensäure durch Kochen mit reinem Aetzkalk in wässriger Lösung erhalten. Es löst sich in

Wasser sehr leicht auf, und krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit drei Molekülen Krystallwasser in schuppigen Blättchen, welche an der Luft sehr schnell einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Auf Zusatz von Alkohol wird das Salz aus der wässrigen Lösung abgeschieden.

Wasserbestimmung:

0,2133 gr. Substanz verloren bei 150° C.:
0,0228 gr. H_2O = 10,68% H_2O.

Berechnet für 3 Mol.: 10,97%. Gefunden: 10,68%.

Kalkbestimmung:

0,1905 gr. Substanz gaben:
0,0513 gr. $CaSO_4$ = 0,0151 gr. Ca = 7,92% Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 8,13%	7,92%.

Das **Bleisalz**:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCOO \\ | \\ C_6H_3BrCOO \end{matrix}\right\rangle Pb,$$

durch Fällen des neutralen Natronsalzes mit essigsaurem Blei erhalten, stellt ein weisses, schweres, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung fällt das Salz in äusserst feinen, mikrokrystallinischen Partikeln aus.

Bleibestimmung:

0,2003 gr. Substanz gaben:
0,0996 $PbSO_4$ = 0,0681 gr. Pb = 33,94% Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 34,21%	33,94%.

Das **Neutrale Silbersalz:**

$$C_6H_3BrCOOAg$$
$$C_6H_3BrCOOAg$$

wird ebenfalls aus dem neutralen Natronsalz durch Fällen mit Silbernitrat erhalten. Es erscheint als ein sehr voluminöses, fein vertheiltes Pulver. In Wasser ist es leicht löslich, bedeutend leichter, als das Silbersalz der Monobromdiphensäure.

Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Eindampfen in nicht krystallinischem Zustande wieder ab.

Silberbestimmung:

0,1532 gr. Substanz gaben:
0,0715 gr. AgCl = 0,0536 gr. Ag = 34,99 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 35,18 %	34,99 %.

Dibromdiphensäurediäthyläther:

$$C_6H_3BrCOOC_2H_5$$
$$C_6H_3BrCOOC_2H_5.$$

Diese Verbindung wurde nach der bekannten Weise, durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas dargestellt.

Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Aether zum Theil in gelben, schmierigen Massen, zum Theil aber auch in weissen, schuppigen Blättchen aus.

Die Letzteren wurden auf einem Filter gesammelt, zur Entfernung noch unveränderter Säure succesive mit Sodalösung und destillirtem Wasser behandelt, hierauf über Schwefelsäure getrocknet und schliesslich in Aether

gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt der Diäthyläther als eine weisse, butterartige Masse, in welcher krystallinische Gebilde zu lagern scheinen: Eine durch Verdunstung der ätherischen Lösung auf einem Objectivgläschen erzeugte dünne Schicht des Diäthyläthers lässt jedoch unter dem Mikroskop durchaus keine krystallinische Struktur erkennen.

Verbrennung:

0,1834 gr. der gut getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat:

0,3157 gr. CO_2 = 0,0861 gr. C = 46,94 % C.
0,0657 gr. H_2O = 0,0073 gr. H = 3,98 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,37 %	46,94 %
H = 3,51 %	3,98 %.

Dem Aether hängt hartnäckig eine geringe Spur einer gelben Schmiere an, welche sich auf keine Weise vollständig beseitigen lässt. Ein grosser Theil davon konnte jedoch durch fractionirte Fällung mit Wasser entfernt werden. Fügt man nämlich Letzteres zu einer alkoholischen Lösung des unreinen Aethers, so fallen zuerst die schmierigen Produkte aus, und in der Lösung hinterbleibt ein Theil des Aethers in ziemlicher Reinheit, welcher dann durch weiteren Zusatz von Wasser gewonnen werden kann.

Der Aether im reinen Zustand ist fest, er schmilzt ungefähr bei 105—106° C. (uncorr.) und löst sich leicht in Alkohol und Aether; er scheint sehr beständig zu sein, da er sich z. B. auf Temperaturen über 200° C. erhitzen lässt, ohne sich dabei zu zersetzen. Beim Erwärmen namentlich entwickelt er einen angenehm aromatischen Geruch.

Einwirkung von Brom auf Dibrom-diphensäure.

Schon bei der Einwirkung von Brom auf Diphensäure hatten die Beobachtungen ergeben, dass sich, mit Ausnahme des Monobromdiphensäure-Dibromids, die Bromirung niemals über die zweifach substituirte Säure hinaus erstreckt, auch nicht bei Anwendung höherer Temperaturen und eines Ueberschusses von Brom.

Es war deshalb auch schon von vornherein nicht zu erwarten, dass bei Einwirkung von Brom auf Dibromdiphensäure eine höher substituirte Säure entstehen würde; hingegen erschien es doch nicht ganz unmöglich, dass sich dabei durch Lösung einer doppelten Bindung abermals ein Bromadditionsprodukt, also ein Monobromdiphensäure-Dibromid, bilden könne.

Es wurden in diesem Sinn mehrere Versuche, durch Einschmelzen der betreffenden Substanzen in Glasröhren und Erhitzen derselben zum Theil auf 100° C., zum Theil auf 125° C., angestellt: Das Resultat war in beiden Fällen das gleiche — es bildeten sich keine neuen Verbindungen, sondern die Dibromdiphensäure blieb ganz unverändert.

Einwirkung von Aetzkalk auf Dibromdiphensäure.

Der Verlauf dieser Reaktion bietet durchaus nichts Neues; derselbe entspricht dem bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Monobromdiphensäure beobachten Verlauf so vollständig, dass es, um eine Wiederholung zu vermeiden, genügt, wenn auf denselben zurückverwiesen wird.

Es ist auch bei diesen Versuchen nicht gelungen, durch die Einwirkung von Kalk beide Carboxylgruppen so abzuspalten, dass dadurch ein zweifach gebromtes Diphenyl erhalten werden konnte, sondern es entstand in analoger Weise, wie bei der Monobromverbindung, hierbei ebenfalls nur ein Keton und zwar das Dibromdiphenylenketon.

Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie dort in einer leicht gebogenen Glasröhre mit genau berechneten Mengen ausgeführt: Das Destillationsprodukt erstarrt sehr rasch an den kälteren Theilen der Glasröhre zu einer homogenen, gelben, amorphen Masse von wachsartiger Consistenz und besteht ausschliesslich aus dem

Dibromdiphenylenketon:

$$\begin{matrix} C_6H_3Br \\ | \\ C_6H_3Br \end{matrix} > CO.$$

Dasselbe ist in warmem Alkohol und in Aether leicht, weniger leicht in kaltem Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es bei sehr langsamem Verdunsten in dünnen, hellgelben, fast durchsichtigen Blätt-

chen. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung bei 133° C. (uncorr.) und sublimiren sehr leicht und ohne zu verkohlen in zolllangen, weingelben, ziemlich dünnen Nadeln.

Namentlich beim Erwärmen entwickelt das Keton einen angenehmen Geruch nach unreifen Orangen; denselben Geruch besitzt auch das Monobromdiphenylenketon.

Mit Natriumdisulfit geht das Dibromdiphenylenketon keine Verbindung ein. Beim Erwärmen löst es sich leicht und ohne Zersetzung in conc. Schwefelsäure und zeigt dabei dieselbe charakteristische Farbenreaktion wie das Monobromdiphenylenketon. Wasser scheidet auch hier das Keton unverändert aus dieser Lösung wieder ab. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

Brombestimmung:

Durch Glühen mit Aetzkalk.

0,1621 gr. Substanz gaben:
0,1800 gr. AgBr = 0,0766 gr. Br = 47,26 %.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 47,34 %	47,26 %.

Leider reichte die Substanz nicht mehr zu einer Verbrennung aus, doch kann auch ohne diese mit Sicherheit angenommen werden, dass diese Verbindung obige Zusammensetzung besitzt, nicht allein weil die Brombestimmung sehr gut stimmt, sondern auch weil es gelungen ist, das Keton durch Reduction mit Zinkstaub leicht in Fluoren überzuführen.

Monobromdiphensäure-Dibromid:

$$\begin{matrix} C_6H_3BrCOOH \\ | \\ C_6H_4 \quad COOH \end{matrix} . 2\,Br.$$

Die Darstellung dieser Säure, der interessantesten unter den bis jetzt bekannten Bromdiphensäuren, ist sehr einfach und geht glatt von Statten, weil diese Verbindung durch direkte Einwirkung von Brom auf Diphensäure schon bei niederer Temperatur in reichlicher Menge entsteht.

Die beste Ausbeute, bei welcher ungefähr 15 % der in Arbeit genommenen Diphensäure in die Bromverbindung übergeführt werden, wurde regelmässig bei 100° C. erhalten. Von Einfluss auf die Ausbeute ist auch noch das Mengenverhältniss: Durch Versuche wurde gefunden, dass sich bei dem Verhältniss von 4 Atomen Brom auf ein Molekül Diphensäure die Ausbeute am höchsten stellt. Die Einwirkung dauerte 8 Tage und fand in geschlossenen Glasröhren statt. Beim Oeffnen der Letzteren waren nur geringe Mengen von Bromwasserstoff nachzuweisen; der krystallinische Röhreninhalt, aus einem Gemenge verschiedener Säuren bestehend, wurde zunächst zur Trennung der verschiedenen Produkte mit kaltem Alkohol behandelt: Dieser löst die Säuren nämlich alle mit Ausnahme des Monobromdiphensäure-Dibromids auf, welch' letzteres sich erst beim Kochen mit grösseren Mengen Alkohol nach und nach auflöst. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure nach dem Erkalten in sehr schön ausgebildeten, farblosen Nädelchen ab, welche fast schon ganz rein sind.

Dieselben wurden noch einmal auf gleiche Weise aus Alkohol umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen, welche zu folgenden Resultaten führte:

Beim Erhitzen der lufttrockenen Substanz auf 150° C. verlor dieselbe nichts vom Gewicht; die Säure enthält also demnach kein Krystallwasser.

Verbrennung:

Mit Bleichromat im Bajonnetrohr.

I. 0,5844 gr. Substanz gaben:

0,7510 gr. CO_2 = 0,2050 gr. C = 35,07 % C.
0,1153 gr. H_2O = 0,0128 gr. H = 2,19 % H.

II. 0,2673 gr. Substanz gaben:

0,3410 gr. CO_2 = 0,0930 gr. C = 34,79 % C.
0,0567 gr. H_2O = 0,0063 gr. H = 2,35 % H.

	Gefunden:	
Berechnet für:	I.	II.
C = 34,93 %	35,07 %	34,79 %
H = 1,87 %	2,19 %	2,35 %.

Brombestimmung:

Durch Glühen mit Aetzkalk.

0,2138 gr. Substanz gaben:

0,2495 gr. AgBr = 0,1062 gr. Br = 49,77 % Br.

Berechnet für:	Gefunden:
Br = 50,00 %	49,77 %.

Das Monobromdiphensäure-Dibromid zeichnet sich vor allen Dingen durch seine ausserordentliche Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. In kaltem Alkohol ist es ganz unlöslich, dagegen löst es sich, wenn auch nur sehr schwierig, in ungefähr 60—70 Theilen

kochenden Alkoholes auf, um nach dem Erkalten der Lösung fast quantitativ wieder auszufallen.

In den wässrigen Lösungen der Aetzalkalien und ihrer kohlensauren Salze löst sich das Dibromid ohne Schwierigkeit unter Bildung leicht löslicher Salze auf. Diese Lösungen sind jedoch nicht sehr beständig, da sich das Monobromdiphensäure-Dibromid beim Kochen derselben in Bromwasserstoff und Dibromdiphensäure spaltet.

Beständiger als gegen Basen verhält sich das Dibromid gegen Säuren, Mineralsäuren sowohl wie auch organische Säuren. Mit diesen kann es lange Zeit gekocht werden, ohne dass dabei Zersetzung eintritt. In conc. Schwefelsäure und namentlich in rauchender Salpetersäure löst sich das Dibromid beim Erhitzen in reichlicher Menge auf; durch Wasser wird es aus diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt es beim Erkalten in besonders schönen und verhältnissmässig grossen Nadeln.

Wird das Dibromid mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Wärme behandelt, so tritt unter Bromwasserstoffaustritt Zersetzung ein. Aus der Lösung scheidet dann Wasser eine in Alkohol leicht lösliche Säure, von gelber Farbe ab, welche aber leider nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In dieser neuen Verbindung wurden mit Sicherheit Brom und Stickstoff nachgewiesen, so dass demnach bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf das Dibromid eine oder vielleicht mehrere nitrirte Bromdiphensäuren zu entstehen scheinen.

Leider konnten dieselben nicht näher untersucht werden, da deren Reindarstellung bei dem erhaltenen geringen Quantum grosse Schwierigkeiten bereitete.

Beim Erhitzen im Haarröhrchen bis auf 256° C. (uncorr.) bräunt sich das Dibromid und schmilzt unter Zersetzung: Schneller tritt dieselbe ein, wenn in zugeschmolzenen Glasröhren unter Druck erhitzt wird.

Derartige Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Ein Theil des Dibromids, ungefähr 1 Gramm, wurde mit Brom und Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen und letzteres circa 10 Stunden lang einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt. Beim Oeffnen des Rohres entweichen unter starkem Druck Kohlensäure und Bromwasserstoff, der feste Inhalt besteht neben schmierigen Produkten zumeist aus Dibromdiphensäure.

Mit Wasser allein tritt diese Reaktion nicht ein, jedenfalls ist hierbei der Druck nicht stark genug, sondern Kohlensäureentwicklung nöthig.

Das Monobromdiphensäure-Dibromid ist eine zweibasische Säure, leider scheiterten die meisten Versuche, um Salze derselben darzustellen, an ihrer leichten Zersetzbarkeit. Unter grossen Vorsichtsmassregeln ist nur die Darstellung des neutralen Natronsalzes gelungen.

Das Dibromid besitzt trotz seiner geringen Löslichkeit einen äusserst unangenehmen, intensiv bitteren Geschmack, derselbe ist aber allen Diphensäurederivaten, mit Einschluss der Diphensäure selbst, eigen, und tritt besonders bei den löslichen diphensauren Salzen sehr stark hervor.

Das **Neutrale Natronsalz:**

$$\begin{matrix} C_6H_3BrCOONa \\ C_6H_4 \quad\ COONa \end{matrix} . 2\,Br$$

entsteht leicht durch vorsichtiges Neutralisiren des Monobromdiphensäure-Dibromids mit kohlensaurem Natron in möglichst wenig Wasser bei 50—60° C.

Beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure bis zur nöthigen Concentration fällt das Salz in sehr schönen, seideglänzenden Blättchen aus.

Dieselben krystallisiren ohne Krystallwasser und sind in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich jedoch beim Kochen leicht unter Abgabe von Bromnatrium zu saurem dibromdiphensaurem Natron.

Natriumbestimmung:

0,1942 gr. Substanz gaben:
0,0512 gr. Na_2SO_4 = 0,0166 gr. Na = 8,55 % Na.

Berechnet für:	Gefunden:
$Na_2 . C_{14} H_7 Br_3 O_4$	
Na = 8,78 %	Na = 8,55 %.

Mit dem Monobromdiphensäure-Dibromid schliesst die Reihe derjenigen Säuren, welche durch direkte Einwirkung von Brom auf Diphensäure entstehen, ab.

Eine kurze Wiederholung der bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen erhaltenen Resultate ergiebt, dass durch Einwirkung von Brom auf Diphensäure neben den beiden Substitutionsprodukten, Dibromdiphensäure und Monobromdiphensäure, zugleich auch ein Additionsprodukt der letzteren, das Monobromdiphensäure-Dibromid gebildet werden, und dass eigentlich erst aus diesem die Dibromdiphensäure entsteht. Alle weiteren Versuche, durch Anwendung hoher Temperaturen und eines Ueberschusses von Brom zu höher bromsubstituirten Diphensäuren zu gelangen, blieben ohne Erfolg.

Die „**Monobromdiphensäure**“, vom Schmelzpunkt 235° C. (uncorr.), löst sich leicht in Alkohol und Aether, bildet mit den Erdalkalien schwer lösliche Salze und giebt beim Glühen mit Aetzkalk:

„**Monobromdiphenylenketon**“, Schmelzpunkt 122° C.

Die „**Dibromdiphensäure**“, Schmelzpunkt 245° C. (uncorr.), löst sich ebenfalls leicht in Alkohol und Aether, bildet mit den Erdalkalien leicht lösliche Salze und giebt beim Glühen mit Aetzkalk:

„**Dibromdiphenylenketon**“, Schmelzpunkt 133—134° C.

Das „**Monobromdiphensäure-Dibromid**“, Schmelzpunkt 256° C. (uncorr.), ein Monosubstitutions-Diadditionsprodukt, löst sich nur in grossen Mengen von kochendem Alkohol, zersetzt sich bei hohen Temperaturen durch Druck und beim Kochen mit Basen in Bromwasserstoff und Dibromdiphensäure.

Bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze.

Leider führten die Versuche, welche durch Ueberführung der Bromdiphensäuren in Bromdiphenyle den Stellungsnachweis für das Brom erbringen sollten, nicht zu den gewünschten Resultaten, insofern beim Destilliren mit Aetzkalk und Natronkalk in berechneten Mengen gebromte Derivate des Diphenylenketon's entstehen; bei Anwendung von Natronkalk im Ueberschuss wird das Brom herausgenommen und Diphenyl gebildet.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Claus meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit meinen Arbeiten zugewendet hat.

Zu gleichem Dank bin ich auch den Herren Professor Dr. Willgerodt und Privatdocent Dr. Elbs verpflichtet, welche mir so freundlich mit ihrem Rath zur Seite standen.

Max Erler.